

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 7 月 29 日 (29.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/063435 A1

(51) 国際特許分類: D01F 6/62, D03D 15/00, C08G 63/87

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016627

(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2003-002878 2003 年 1 月 9 日 (09.01.2003) JP

特願2003-002879 2003 年 1 月 9 日 (09.01.2003) JP

特願2003-061286 2003 年 3 月 7 日 (07.03.2003) JP

特願2003-064811 2003 年 3 月 11 日 (11.03.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人ファイバー株式会社 (TEIJIN FIBERS LIMITED) [JP/JP]; 〒541-0054 大阪府 大阪市中央区 南本町一丁目 6 番 7 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 添田 剛 (SOEDA, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒541-0054 大阪府 大阪市中央区 南本町一丁目 6 番 7 号 帝人ファイバー株式会社内 Osaka (JP). 湊 修司 (MINATO, Shuuji) [JP/JP];

〒541-0054 大阪府 大阪市中央区 南本町一丁目 6 番 7 号 帝人ファイバー株式会社内 Osaka (JP). 神山 統光 (KAMIYAMA, Norimitsu) [JP/JP]; 〒541-0054 大阪府 大阪市中央区 南本町一丁目 6 番 7 号 帝人ファイバー株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,

[続葉有])

(54) Title: KNITTED/WOVEN FABRIC OF POLYESTER FIBER

(54) 発明の名称: ポリエステル繊維編織物

(57) Abstract: A knitted/woven fabric of polyester fibers is produced from a polyester polymer obtained by condensation-polymerizing an aromatic dicarboxylate in the presence of a catalyst which comprises a mixture of a titanium compound ingredient (A) comprising a titanium alkoxide and at least one product of the reaction of the titanium alkoxide with a specific carboxylic acid or anhydride thereof and a specific phosphorus compound ingredient (B) and/or comprises a product of the reaction of a titanium compound ingredient (C) with a specific phosphorus compound ingredient (D). The knitted/woven fabric obtained has a satisfactory color tone (low value of b\*) and is excellent in suitability for knitting/weaving and dyeability.

(57) 要約:

チタンアルコキシド<sup>\*</sup>及びそれと特定のカルボン酸又はその無水物との生成物の 1 種以上からなる Ti 化合物成分 (A) と、特定の P 化合物成分 (B) との混合物、及び/又は Ti 化合物成分 (C) と、特定の特定の P 化合物成分 (D) との反応生成物を含む触媒の存在下で、芳香族ジカルボキシル酸を重縮合して得られたポリエステルポリマーから、ポリエステル繊維編織物を製造する。得られた編織物は良好な色調 (低 b\* 値) を有し、製編織性、染色加工性に優れている。

WO 2004/063435 A1



TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

## ポリエステル繊維編織物

## 技術分野

本発明は、ポリエステル繊維編織物に関するものである。更に詳しく述べるならば、本発明は、良好な色調と優れた成形性とを有するポリエステル樹脂により製造されたポリエステル繊維編織物に関するものである。

## 背景技術

ポリエステル樹脂、特にポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート及びポリテトラメチレンテレフタレートは、その機械的、物理的、化学的性能が優れているため、繊維、フィルム、その他の成形物に広く利用されており、特に編織物の用途においては、優れた機械的強度、寸法安定性及び耐熱性、耐光性を有していることが知られている。

このような繊維用のポリマーは、例えばポリエチレンテレフタレートは、通常テレフタル酸のエチレングリコールエステル及び／又はその低重合体を製造し、次いでこれを、重縮合触媒の存在下で、減圧加熱下に、所定の重合度になるまで反応させることによって製造されている。また、他のポリエステルも上記と同様の方法によって製造されている。

このとき、重縮合触媒の種類によっては、得られるポリエステルの品質が大きく左右されることはよく知られており、ポリエチレンテレフタレートの重縮合触媒としては、アンチモン化合物が最も広く使用されている。

しかしながら、アンチモン化合物を使用した場合、ポリエステルを長時間にわたって連続的に熔融紡糸すると、口金孔周辺に異物（以下、単に口金異物と記することがある。）が付着堆積し、熔融ポリマー流れに曲がり現象（ベンディング）が発生し、これが原因となって紡糸、延伸などの後工程において毛羽、断糸あるいは繊維物性の斑などが発生するという問題がある。特に（繊維物性を最大限に活用しなければならない）フィラメント繊維においては上記欠点の解決が望まれていた。

この問題を回避するため、チタン化合物例えばチタンテトラブトキシドを用いることも知られているが、このようにすると得られるポリマーの熱的安定性が悪く、熔融時における劣化が激しく、このために機械的強度の高い繊維を得ることが難しい。また、得られたポリエステル自身が黄色く着色したものであり、最終的に得られる繊維の色調が不満足なものになるという問題があった。

このような問題を解決する手段として、チタン化合物とトリメリット酸とを反応させて得られた反応生成物をポリエステル製造用触媒として使用すること（例えば、特許文献1参照。）、及びチタン化合物と亜リン酸エステルとを反応させて得られた生成物をポリエステル製造用触媒として使用すること（例えば、特許文献2参照。）などが開示されている。確かに、これら方法によれば、ポリエステルの熔融熱安定性はある程度向上するけれども、その向上効果は不十分であり、また得られるポリエステル樹脂の色調の改善が必要である。さらに、チタン化合物とリン化合物との錯体を、ポリエステル製造用触媒として用いることが提案されている（例えば、特許文献3参照。）しかし、この方法を用いると、熔融熱安定性こそある程度は向上するけれども、この効果は十分なものではなく、得られるポリエステルの色調の改善が必要であるという問題があった。

〔特許文献 1〕

特公昭 59-46258 号公報

〔特許文献 2〕

特開昭 58-38722 号公報

〔特許文献 3〕

特開平 7-138354 号公報

## 発明の開示

本発明の目的は、良好な色調（高い L 値及び低い b 値）を有し、高品質のポリエステル繊維から製造されたポリエステル繊維編織物を提供することにある。

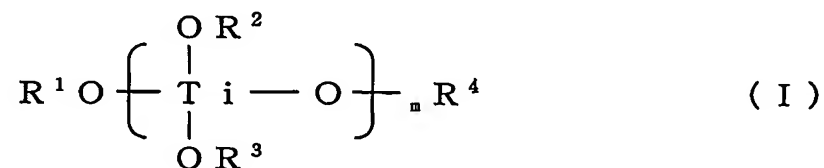
本発明のポリエステル繊維編織物は、ポリエステルポリマーを主成分として含有するポリエステル繊維を含む糸条により構成された編織物であって、

前記ポリエステルポリマーが、芳香族ジカルボキシレートエステルを、触媒の存在下に、重縮合して得られたものであり、

前記触媒が、下記混合物（1）及び反応生成物（2）から選ばれた少なくとも 1 種を含むものであって、

前記触媒用混合物（1）が、下記成分（A）及び（B）：

（A）（a）下記一般式（I）：

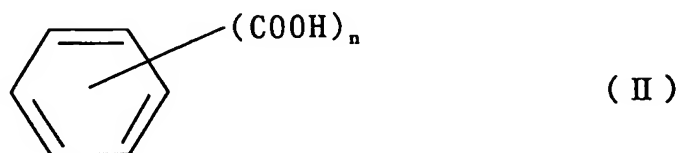


〔上記式（I）において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は、それぞれ互に独立に、1～20個の炭素原子を有するアルキル基及びフェニル基から選ばれた 1 種を表し、 $m$  は 1～4 の整数を表し、 $m$  が 2、3 又は

4 の整数を表すとき、2 個、3 個又は 4 個の  $R^2$  及び  $R^3$  は、それぞれ互に同一であってもよく、或は互に異なっているもよい。]

により表されるチタンアルコキシド、及び

(b) 前記一般式 (I) のチタンアルコキシドと、下記一般式 (II) :

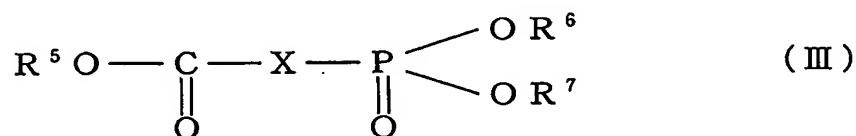


[上記 (II) 中、 $n$  は、2 ~ 4 の整数を表す]

により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、

からなる群から選ばれた少なくとも 1 種からなるチタン化合物成分 (A) と、

(B) 下記一般式 (III) :



[但し、上記式 (III) 中、 $R^5$ 、 $R^6$  及び  $R^7$  は、それぞれ他から独立に、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 $X$  は、 $-CH_2-$  基及び  $-CH(Y)-$  基 (但し、 $Y$  はフェニル基を表す) から選ばれた 1 種を表す]

により表される少なくとも 1 種のリン化合物からなるリン化合物成分 (B) との混合物であって、

前記触媒用混合物 (1) は、前記チタン化合物成分 (A) に含まれるチタン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエ

ステルのモル数値に対する比 (%)  $M_{Ti}$  及びリン化合物成分 (B) に含まれるリン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比 (%)  $M_p$  が、下記関係式 (i) 及び (ii) :

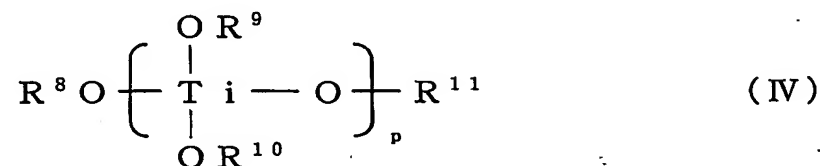
$$1 \leq M_p / M_{Ti} \leq 15 \quad (i)$$

$$10 \leq M_p + M_{Ti} \leq 100 \quad (ii)$$

を満足する配合量で用いられ、

前記触媒用反応生成物 (2) は、下記成分 (C) 及び (D) :

(C) (c) 下記一般式 (IV) :



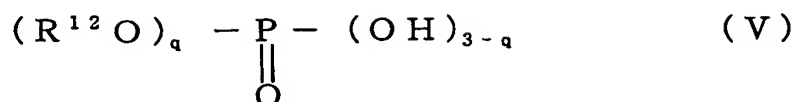
[上記式 (IV) 中、 $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  及び  $R^{11}$  は、それぞれ互に独立に、1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 $p$  は 1 ~ 3 の整数を示し、 $p$  が 2 又は 3 であるとき、2 個又は 3 個の  $R^9$  及び  $R^{10}$  は、それぞれ互に同一であってもよく、互に異なっているともよい。]

により表されるチタンアルコキシド、及び

(d) 前記一般式 (IV) のチタンアルコキシドと、前記一般式 (II) により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、

からなる群から選ばれた少なくとも 1 種からなるチタン化合物成分 (C) と、

(D) 下記一般式 (V) :



〔上記式（V）において、 $R^{12}$ は1～20個の炭素原子を有するアルキル基又は6～20個の炭素原子を有するアリール基を表し、 $q$ は1又は2の整数を表す。〕

により表される少なくとも1種のリン化合物からなるリン化合物成分（D）と、の反応生成物であることを特徴とするものである。

本発明のポリエステル繊維編織物において、前記触媒用混合物（1）の成分（A）及び前記触媒用反応生成物（2）の成分（C）の各々において、チタンアルコキシド（a）及びチタンアルコキシド（c）の各々と、一般式（II）の芳香族多価カルボン酸またはその無水物との反応モル比は2：1～2：5の範囲内にあることが好ましい。

本発明のポリエステル繊維編織物において、前記触媒用反応生成物（2）において、成分（D）の成分（C）に対する反応量比が、成分（D）に含まれるリン原子のモル量の成分（C）に含まれるチタン原子のモル量の比（P/Ti）に換算して、1：1～3：1の範囲内にあることが好ましい。

本発明のポリエステル繊維編織物において、前記反応生成物（2）用一般式（V）のリン化合物が、モノアルキルホスフェートから選ばれることが好ましい。

本発明のポリエステル繊維編織物において、前記ジアルキル芳香族ジカルボキシレートエステルは、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと、アルキレングリコールとのエステル交換反応により製造されたものであることが好ましい。



本発明のポリエステル繊維編織物において、前記芳香族ジカルボン酸が、テレフタル酸、1,2-ナフタレンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、及びジフェノキシエタンジカルボン酸から選ばれ、前記アルキレングリコールが、エチレングリコール、ブチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール及びドデカメチレングリコールから選ばれることが好ましい。

また、本発明のポリエステル繊維編織物において、前記ポリエステルポリマーが、 $L^*a^*b^*$ 表色系 (JIS Z 8729) に基づく77~85の $L^*$ 値と、2~5の $b^*$ 値とを有することが好ましい。

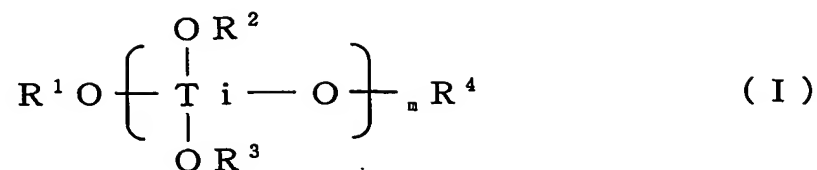
#### 発明を実施するための最良の形態

本発明のポリエステル繊維編織物は、ポリエステルポリマーを主成分として含有するポリエステル繊維を用いて形成されたものである。

前記ポリエステルポリマーは、芳香族ジカルボキシレートエステルを触媒の存在下に重縮合して製造されたものである。前記重縮合用触媒は、下記チタン化合物成分(A)とリン化合物成分(B)との混合物(1)及び下記チタン化合物成分(C)とリン化合物成分(D)との反応生成物(2)から選ばれた少なくとも1種を含むものである。

重縮合触媒用混合物(1)のチタン化合物成分(A)は、

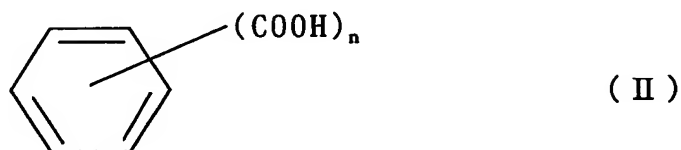
(a) 下記一般式(I)：



〔上記式 (I) において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は、それぞれ互に独立に、1～20個、好ましくは1～6個、の炭素原子を有するアルキル基及びフェニル基から選ばれた1種を表し、 $m$  は1～4、好ましくは2～4、の整数を表し、 $m$  が2、3又は4の整数を表すとき、2個、3個又は4個の  $R^2$  及び  $R^3$  は、それぞれ互に同一であってもよく、或は互に異なってもよい。〕

により表されるチタンアルコキシド、及び

(b) 前記一般式 (I) のチタンアルコキシドと、下記一般式 (II) :



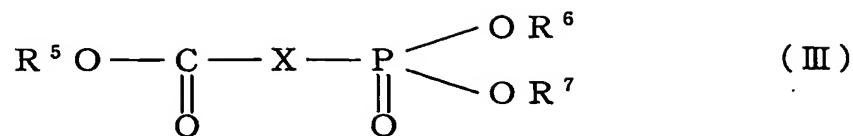
〔上記 (II) 中、 $n$  は、2～4、好ましくは3～4、の整数を表す〕

により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、

からなる群から選ばれた少なくとも1種からなるものである。

また重縮合触媒用混合物 (1) のリン化合物成分 (B) は、

下記一般式 (III) :

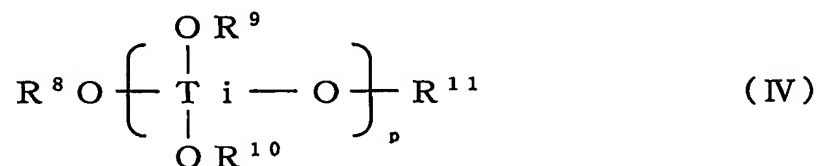


〔但し、上記式 (III) 中、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  及び  $\text{R}^7$  は、それぞれ他から独立に、1～4 個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 $\text{X}$  は、 $-\text{CH}_2-$  基及び  $-\text{CH}_2(\text{Y})$  (但し、 $\text{Y}$  はフェニル基を表す) から選ばれた 1 種を表す〕

により表される少なくとも 1 種からなるものである。

また、重縮合触媒用反応生成物 (2) のチタン化合物成分 (C) は、

(c) 下記一般式 (IV) :



〔上記式 (IV) 中、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$  及び  $\text{R}^{11}$  は、それぞれ互に独立に、1～20 個、好ましくは 1～6 個、の炭素原子を有するアルキル基を表し、 $p$  は 1～3、好ましくは 1～2、の整数を示し、 $p$  が 2 又は 3 であるとき、2 個又は 3 個の  $\text{R}^9$  及び  $\text{R}^{10}$  は、それぞれ互に同一であってもよく、互に異なってもよい。〕

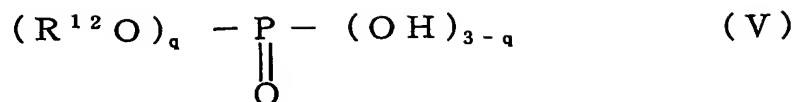
により表されるチタンアルコキシド、及び

(d) 前記一般式 (IV) のチタンアルコキシドと、前記一般式 (II) により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、

からなる群から選ばれた少なくとも 1 種からなるものである。

重縮合触媒用反応生成物 (2) のリン化合物成分 (D) は、

下記一般式（V）：



〔上記式（V）において、 $R^{12}$ は1～20個の炭素原子を有するアルキル基又は6～20個の炭素原子を有するアリール基を表し、 $q$ は1又は2の整数を表す。〕

により表される少なくとも1種のリン化合物からなるものである。

重縮合触媒として、前記チタン化合物成分（A）と前記リン化合物成分（B）との混合物（1）、又は前記チタン化合物成分（C）と前記リン化合物成分（D）との反応生成物（2）を用いる場合、チタン化合物成分（A）又は（C）として用いられる一般式（I）により表されるチタンアルコキシド（a）又は（c）、及びこのチタンアルコキシド（a）又は（c）と、一般式（II）により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物（b）又は（d）は、ポリエステルポリマーに対する可溶性又は親和性が高く、このため混合物（1）又は反応生成物（2）からなる触媒もポリエステルポリマーに対し、実用上十分に高い可溶性又は親和性を有し、従って、重縮合により得られたポリエステルポリマー中に触媒用混合物（1）又は（2）が残留していても、その溶融紡糸の際に、紡糸口金の周辺に異物の堆積を生ずることがなく、このため品質の良好なポリエステルフィラメントを、高い紡糸効率で製造することが可能になる。

本発明に用いられる重縮合触媒用チタン化合物成分（A）に用いられる一般式（I）のチタンアルコキシド（a）としては、テトライソプロポキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラ－ $n$ －ブ

トキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラフェノキシチタン、オクタアルキルトリチタネート、及びヘキサアルキルジチタネートなどが好ましく用いられる。

本発明に用いられる重縮合触媒用チタン化合物成分（C）に用いられる一般式（IV）のチタンアルコキシド（c）としては、チタンテトラブトキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラプロポキシド、チタンテトラエトキシドなどのチタンテトラアルコキシド、オクタアルキルトリチタネート、ヘキサアルキルジチタネートなどのアルキルチタネートが好ましく用いられる。特に、リン化合物成分との反応性の点でチタンテトラブトキシドを用いることが好ましい。

また、チタンアルコキシド（a）又は（c）と反応させる一般式（II）の芳香族多価カルボン酸及びその無水物は、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸及び、これらの無水物から選ばれることが好ましい。特に、トリメリット酸無水物を用いると、得られる反応生成物（b）は、ポリエステルポリマーに対して高い親和性を示し、前記異物の堆積防止に有効なものである。

上記チタンアルコキシド（a）又は（c）と、一般式（II）の芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させる場合には、例えば溶媒に芳香族多価カルボン酸又はその無水物を溶解し、この混合液にチタンアルコキシド（a）又は（c）を滴下し、0～200℃の温度で少なくとも30分間加熱することが好ましい。なお、前記溶媒としては、エタノール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ベンゼン及びキシレン等から、所望に応じて選択することが好ましい。

ここで、チタンアルコキシド（a）又は（c）と、一般式（II）の芳香族多価カルボン酸またはその無水物との反応モル比には特に

限定はないが、チタンアルコキシドの割合が高すぎると、得られるポリエステルの色調が悪化したり、軟化点が低下したりすることがあり、逆にチタンアルコキシドの割合が低すぎると重縮合反応が進みにくくなることがある。このため、チタンアルコキシド (a) 又は (c) と、一般式 (II) の芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応モル比は、(2 : 1) ~ (2 : 5) の範囲内にあることが好ましい。

この反応によって得られる反応生成物 (b) 又は (d) は、そのまま用いてもよく、あるいはこれをアセトン、メチルアルコールおよび／または酢酸エチルなどによる再結晶によって精製した後に用いてもよい。

本発明において、重縮合触媒用混合物 (1) のリン化合物成分 (B) に用いられる一般式 (III) のリン化合物 (ホスホネート化合物) は、ホスホン酸誘導体のエステル類、例えば、カルボメトキシメタンホスホン酸、カルボエトキシメタンホスホン酸、カルボプロポキシメタンホスホン酸、カルボブトキシメタンホスホン酸、カルボメトキシフェニルメタンホスホン酸、カルボエトキシフェニルメタンホスホン酸、カルボプロトキシフェニルメタンホスホン酸、及びカルボブトキシフェニルメタンホスホン酸等のホスホン酸誘導体の、ジメチルエステル類、ジエチルエステル類、ジプロピルエステル類、及びジブチルエステル類等から選ばれることが好ましい。

一般式 (III) のリン化合物 (ホスホネート化合物) からなるリン化合物成分 (B) は、芳香族ジカルボキシレートエステルの重縮合反応に用いられたとき、通常の実験安定剤として使用されるリン化合物に比較して、チタン化合物成分 (A) との反応が比較的緩やかに進行するので、重縮合反応工程間の、チタン化合物成分 (A) の触媒活性の持続時間が長く、その結果、チタン化合物成分 (A) の

重縮合反応系の、芳香族ジカルボキシレートエステル量に対する使用量比を小さくすることができる。また、一般式(Ⅲ)のリン化合物からなるリン化合物成分(B)を含む重縮合反応系に、多量の安定剤を添加しても、得られるポリエステルポリマーの熱安定性を低下させることがなく、またその色調を不良にすることもない。

本発明において、重縮合触媒として、混合物(1)を使用する場合、この混合物(1)は、前記チタン化合物成分(A)に含まれるチタン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比(%)  $M_{Ti}$  及びリン化合物成分(B)に含まれるリン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比(%)  $M_p$  が、下記関係式(i)及び(ii)：

$$1 \leq M_p / M_{Ti} \leq 15 \quad (i)$$

$$10 \leq M_p + M_{Ti} \leq 100 \quad (ii)$$

を満足する配合量で用いられる。

比  $M_p / M_{Ti}$  は、1以上15以下であり、2以上10以下であることが好ましい。比  $M_p / M_{Ti}$  が、1未満であると、得られるポリエステルポリマーの色相が黄味をおびることがあり、また、それが15を超えると、それによる構成された重縮合触媒による重縮合反応性が不十分になり、目的ポリエステルポリマーを得ることが困難になる。本発明において用いられる比  $M_p / M_{Ti}$  の範囲は、従来のTi-P系触媒のそれにくらべて比較的狭いが、このような範囲に設定することによって、従来のTi-P系触媒では得られなかった優れた効果を得ることが可能になる。

また、和  $(M_{Ti} + M_p)$  の値は、10以上100以下であり、好ましくは20以上70以下である。 $(M_{Ti} + M_p)$  値が、10未満の場合には、得られるポリエステルポリマーの繊維形成性が不十分になり、熔融

紡糸工程における生産効率が不十分になり、かつ得られる繊維の性能も不十分になる。また  $(M_{Ti} + M_p)$  値が100を超えると、得られるポリエステルポリマーを熔融紡糸するときに、紡糸口金周辺に少量ではあるが、異物が堆積する。一般に  $M_{Ti}$  の値は2～15%であることが好ましく、3～10%であることがより好ましい。

本発明において、重縮合触媒として前記反応生成物(2)が用いられるとき、リン化合物成分(D)に用いられる一般式(V)のリン化合物は、モノアルキルホスフェート類、例えばモノ-*n*-ブチルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、モノドデシルホスフェート、モノラウリルホスフェート、及びモノオレイルホスフェートなど；モノアリアルホスフェート類、例えばモノフェニルホスフェート、モノベンジルホスフェート、モノ(4-エチルフェニル)ホスフェート、モノピフェニルホスフェート、モノナフチルホスフェート、モノアントリルホスフェートなど、ジアルキルホスフェート類、例えばジエチルホスフェート、ジプロピルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジラウリルホスフェート、及びジオレイルホスフェート、など；並びにジアリアルホスフェート類、例えばジフェニルホスフェートなどを例示することができる。なかでも、上記式(V)において  $q$  が1であるときのモノアルキルホスフェート、またはモノアリアルホスフェートを用いることが好ましい。

本発明に用いられるリン化合物成分(D)は、一般式(V)のリン化合物の2種以上の混合物であつてもよく、例えばモノアルキルホスフェートとジアルキルホスフェートの混合物、モノフェニルホスフェートとジフェニルホスフェートの混合物を、好ましい組み合わせとして挙げることができる。特に混合物中、モノアルキルホスフェートが、混合物合計質量を基準として50%以上、特に90%以上を占めるような組成とするのが好ましい。



上記チタン化合物成分（C）と上記リン化合物成分（D）との反応生成物の調製方法は、例えば両成分（C）及び（D）を混合し、グリコール中で加熱することにより製造することができる。すなわち、チタン化合物成分（C）とリン化合物成分（D）とを含有するグリコール溶液を加熱すると、グリコール溶液が白濁して両成分（C）、（D）の反応生成物が析出物として析出する。この析出物を捕集してポリエステルポリマーの製造用の触媒として用いればよい。

触媒用反応生成物（2）の製造において、用いることのできるグリコールとしては、得られた触媒を用いて製造するポリエステルポリマーを構成するグリコール成分と同じものを使用することが好ましい。例えば、ポリエステルポリマーがポリエチレンテレフタレートである場合にはエチレングリコールを用い、ポリトリメチレンテレフタレートである場合には1, 3-プロパンジオールを用い、ポリテトラメチレンテレフタレートである場合にはテトラメチレングリコールを用いることが好ましい。

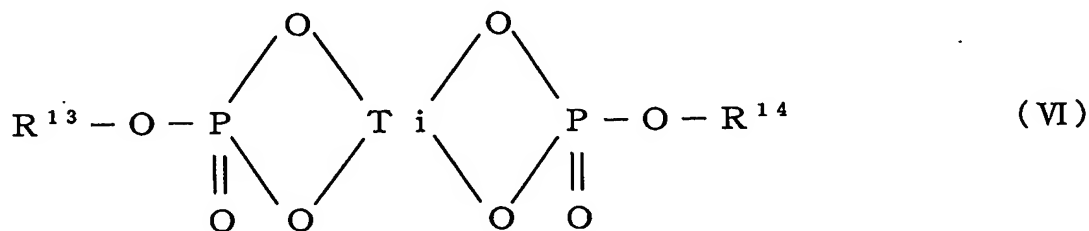
なお、本発明の重縮合触媒用反応生成物（2）は、チタン化合物成分（C）とリン化合物成分（D）とグリコールの3者を同時に混合し、加熱する方法によっても製造することができる。しかし、加熱によりチタン化合物成分（C）とリン化合物成分（D）とが反応してグリコールに不溶の反応生成物が、析出するので、この析出までの反応は均一に行われることが好ましい。したがって、効率よく反応析出物を得るためには、チタン化合物成分（C）と、リン化合物成分（D）とのそれぞれのグリコール溶液を予め調整し、その後、これらの溶液を混合し加熱する方法により製造することが好ましい。

また、成分（C）と（D）との反応温度は、50℃～200℃の温度

で反応させることが好ましく、反応時間は1分間～4時間が好ましい。反応温度が余りに低すぎると、反応が不十分となったり反応に過大な時間を要したりするので、均一な反応により効率よく反応析出物を得ることができないことがある。

グリコール中で加熱反応するチタン化合物成分（C）とリン化合物成分（D）との配合割合は、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率として1.0～3.0の範囲にあることが好ましく、さらに1.5～2.5であることが好ましい。上記範囲内にある場合には、リン化合物成分（D）とチタン化合物成分（C）とがほぼ完全に反応し、不完全な反応物が存在しなくなるので、この反応生成物をそのまま使用しても、得られるポリエステルポリマーの色相は良好であり、また、過剰な未反応のリン化合物（V）もほとんど存在しないので、ポリエステル重合反応性を阻害することがなく生産性も高いものとなる。

本発明に用いられる、重縮合触媒用反応生成物（2）は、下記一般式（VI）により表される化合物を含有することが好ましい。



（ただし、式（VI）中の $\text{R}^{13}$ および $\text{R}^{14}$ は、それぞれ、互に独立に、前記チタン化合物成分（C）用チタンアルコキシドを表す一般式（IV）における、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ および前記リン化合物成分（D）用リン化合物を表す一般式（V）の $\text{R}^{12}$ に由来し、かつ1～10個の炭素原子を有するアルキル基、または、前記リン化合物（V）の $\text{R}^{12}$ に由来し、かつ6～12個の炭素原子を有するアリール基か

ら選ばれた1種を表す。)

式(VI)で表される、チタン化合物とリン化合物(III)又は(V)との反応生成物は、高い触媒活性を有しており、かつこれを用いて得られるポリエステルポリマーは、良好な色調(低いb値)を有し、アセトアルデヒド、残留金属および環状三量体の含有量は実用上十分に低く、かつ実用上十分なポリマー性能を有する。なお、式(VI)で表される反応生成物は、重縮合触媒中に50質量%以上含まれていることが好ましく、70質量%以上含まれることがより好ましい。

上記反応生成物(2)の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合するに際し、上記のようにして得た析出反応生成物(2)を含むグリコール液から、析出反応生成物(2)とグリコールとを分離する必要はなく、そのままポリエステルポリマー製造用触媒として用いることができる。また、析出反応生成物(2)を含むグリコール液から、遠心沈降処理または濾過などの手段により析出物を分離した後、この析出反応生成物(2)を再結晶剤、例えばアセトン、メチルアルコールおよび/または水などにより再結晶して精製した後、この精製物を重縮合触媒として用いてもよい。なお、重縮合触媒用反応生成物(2)の化学構造は固体NMRおよびXMAの金属定量分析によって確認することができる。

本発明で用いられているポリエステルポリマーは、上記チタン化合物成分(A)とリン化合物(ホスホネート化合物)(B)、との混合物(1)および/またはチタン化合物成分(C)とリン化合物成分(D)との反応生成物(2)を含む触媒の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合して得られる。本発明においては、芳香族ジカルボキシレートエステルが、芳香族ジカルボン酸成分と脂肪族グリコール成分からなるジエステルであることが好ましい。

ここで芳香族ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸が主成分であることが好ましい。より具体的には、テレフタル酸が芳香族ジカルボン酸成分の含量を基準として、70モル%以上を占めていることが好ましい。ここでテレフタル酸以外の好ましい芳香族ジカルボン酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等を挙げることができる。

また脂肪族グリコール成分は、アルキレングリコールからなることが好ましく、例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンメチレングリコール、ドデカメチレングリコールを用いることができるが、特にエチレングリコールであることが好ましい。

本発明においては、ポリエステルポリマーが、テレフタル酸とエチレングリコールからなるエチレンテレフタレートとを、主たる繰返し単位として含むポリエステルポリマーであることも好ましい。ここで、前記エチレンテレフタレート繰返し単位が、ポリエステル中の全繰返し単位の量を基準として、70モル%以上を占めていることが好ましい。

また本発明で用いるポリエステルポリマーは、酸成分またはジオール成分として、ポリエステルを構成する成分を共重合した、共重合ポリエステルであってもよい。

共重合カルボン酸成分としては、上記の芳香族ジカルボン酸はもちろん、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸などの二官能性カルボン酸成分又はそのエス

テル形成性誘導体を原料として使用することができる。また、共重合ジオール成分としては、上記の脂肪族ジオールはもちろん、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環式グリコール、ビスフェノール、ハイドロキノン、2, 2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン類などの芳香族ジオールなどを原料として使用することができる。

さらに、トリメシン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能性化合物を、共重合成分として共重合させ得られた共重合ポリエステルポリマーを用いることができる。

上記ポリエステルポリマー及び共重合ポリエステルポリマーは、その一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

本発明においては、ポリエステルポリマーとして、好ましくは上記のような芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールからなる芳香族ジカルボキシレートエステルの重縮合生成物が用いられる。この芳香族ジカルボキシレートエステルは、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールとのジエステル化反応により製造することもできるし、あるいは芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと脂肪族グリコールとのエステル交換反応により製造することもできる。ただし、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルを原料とし、エステル交換反応を経由する方法を用いると、芳香族ジカルボン酸を原料としジエステル化反応させる方法に比較し、重縮合反応中にリン安定剤として添加したリン化合物の飛散が少ないという利点がある。

さらに、チタン化合物成分(A)又は(C)の一部及び／又は全量をエステル交換反応開始前に添加し、これをエステル交換反応と重縮合反応との二つの反応用触媒として用いることが好ましい。このようにすることにより、最終的にポリエステル中のチタン化合物

の含有量を低減することができる。例えばポリエチレンテレフタレートの場合、さらに具体的に述べると、テレフタル酸を主とする芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと、エチレングリコールとのエステル交換反応を、上記一般式（I）で表されるチタンアルコキシド（a）、及び上記一般式（I）で表されるチタンアルコキシドと上記一般式（II）で表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させた生成物（b）からなる群から選ばれた少なくとも1種を含むチタン化合物成分（A）の存在下に行うことが好ましい。このエステル交換反応により得られた、芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを含有する反応混合物に、更に上記一般式（III）により表されるリン化合物（ホスホネート化合物）成分（B）を添加し、またはチタン化合物成分（C）と上記リン化合物成分（D）との反応生成物を添加し、これらの存在下に重縮合を進行させる。

なお、前記エステル交換反応を行う場合には、通常は常圧下で実施されているが、それを0.05～0.20MPaの加圧下を実施すると、チタン化合物成分（A）の触媒作用による反応が更に促進され、かつ副生物のジエチレングリコールが大量に発生することもないので、得られるポリエステルポリマーの熱安定性などの特性が更に良好なものとなる。エステル交換反応温度は160～260℃であることが好ましい。

また、本発明において、芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸である場合には、ポリエステルの出発原料としてテレフタル酸及びテレフタル酸ジメチルが用いられる。この場合には、ポリアルキレンテレフタレートを経重合することによって得られた回収テレフタル酸ジメチル又はこれを加水分解して得られる回収テレフタル酸を、使用することもできる。この場合、特に回収されたPETボトル、繊維

製品、ポリエステルフィルム製品などの再生ポリエステルを用いることは、資源の有効活用の観点から好ましいことである。

重縮合反応は、第一槽で行ってもよく、複数の槽において、順次に行ってもよい。このようにして、この重縮合工程で得られるポリエステルは、通常、熔融状態で線状に押し出し、これを冷却後、粒状（チップ状）に成形（切断）する。

上記重縮合工程で得られるポリエステルポリマーは、所望によりさらに固相重縮合に供することができる。

該固相重縮合工程は、少なくとも1段階からなり、温度が190～230℃、圧力が1 kPa～200kPaの条件下で、窒素、アルゴン、炭酸ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行われる。

このような固相重縮合工程を経て製造された粒状ポリエステルには、必要に応じて水、水蒸気、水蒸気含有不活性ガス、水蒸気含有空気などと接触させて水処理を施し、それによってチップ中に含まれる触媒を失活させてもよい。

上記のようなエステル化工程と重縮合工程とを含むポリエステルの製造工程はバッチ式、半連続式、連続式のいずれでも行うことができる。

本発明に用いられるポリエステルポリマーは、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、及びポリテトラメチレンテレフタレートから選ばれることが好ましい。

本発明に用いられるポリエステルポリマーは、 $L^*a^*b^*$ 表色系（JIS Z 8729）に基いて、77～85の $L^*$ 値と、2～5の $b^*$ 値とを有することが好ましい。

このようにして得られる本発明で用いられるポリエステルポリマーの固有粘度は、0.40～0.80の範囲にあることが好ましく、さらに0.45～0.75、にあることがより好ましく特に0.50～0.70の範囲内に

あることが更に好ましい。固有粘度が0.40未満であると、得られるポリエステル繊維の強度が不足することがある。また固有粘度が0.80を越えると、原料ポリマーの固有粘度を過剰に引き上げる必要があり不経済である。

本発明で用いるポリエステルポリマーは、必要に応じて少量の添加剤、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、蛍光増白剤、艶消し剤、整色剤、又は消泡剤、帯電防止剤、抗菌剤、光安定剤、熱安定剤、遮光剤を含んでいてもよく、特に艶消剤として二酸化チタン、安定剤としての酸化防止剤が添加されていることが好ましい。

上記二酸化チタンは、 $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ の平均粒径を有していることが好ましく、ポリエステルポリマー中に、 $0.01 \sim 10$ 質量%の含有量で含有されていることが好ましい。

尚、ポリエステルポリマー中に含まれる前記触媒に由来するチタンの含有量には、艶消剤として添加された二酸化チタンに由来するチタンは含まれないものとする。

ポリエステルポリマー中に艶消剤として二酸化チタンが含まれている場合、測定用ポリエステルポリマーの試料から艶消剤二酸化チタンのみを除去するには、該ポリエステルポリマーの試料をヘキサフルオロイソプロパノールに溶解し、この溶液を遠心分離処理に供して、前記溶液から二酸化チタン粒子を、分離沈降させ、傾斜法により、上澄液を分離回集し、この回収フラクションから溶剤を蒸発除去して、供試サンプルを調製する。

前記酸化防止剤としては、ヒンダーフェノール系の酸化防止剤が用いられることが好ましい。酸化防止剤の添加量としては1質量%以下であることが好ましく、より好ましくは $0.005 \sim 0.5$ 質量%である。この添加量が1質量%を越えると、その効果が飽和し、かつそ



れが熔融紡糸の際のスカム発生の原因となることがある。また、ヒンダーフェノール系酸化防止剤とチオエーテル系二次酸化防止剤とを併用してもよい。

前記酸化防止剤のポリエステルへの添加方法は特に制限されず、エステル交換反応の開始から重縮合反応の完了までの間の任意の段階で添加することができる。

本発明において、ポリエステルポリマーから繊維を製造する方法には格別の限定はなく、従来公知のポリエステル熔融紡糸法を用いることができる。例えば前記のポリエステルポリマーを、270～300℃の範囲で熔融し、紡糸することができ、このときの熔融紡糸の速度は400～5000m／分であることが好ましい。紡糸速度が上記の範囲内にあると、得られる繊維の強度も十分なものであると共に、安定して巻き取りを行うこともできる。また延伸は、未延伸ポリエステル繊維を巻き取ってから、あるいは巻き取ることなく連続的に行ってもよい。さらに本発明のポリエステル繊維には、風合いを改良するためにアルカリ減量処理を施してもよい。

ポリエステル繊維の製造の際に用いられる、紡糸用口金の形状についても制限は無く、円形及び異形（三角形、その他の多角形、偏平形など）のいずれであってもよく、また中実、及び中空等のいずれであってもよい。

本発明に用いられる前記ポリエステル繊維の繊維形態には、限定はなく、長繊維であってもよく、或は短繊維であってもよい。また、本発明に用いられるポリエステル繊維は加撚されていてもよいし、加撚されてなくてもよい。さらに、本発明に用いられるポリエステル繊維は、仮撚捲縮加工、タスラン加工、又は空気ジェット流を用いるインターレース加工などが施されたものであってもよい。

本発明に用いられるポリエステル繊維糸条の総繊度、単繊維繊度

、及び本発明の編織物の、下記式で表されるカバーファクター（CF）については、用途に応じて適宜設定することができる。

$$CF = (DWp / 1.1)^{1/2} \times MWp + (DWf / 1.1)^{1.2} \times MWf$$

〔ただし、DWpは経糸総繊度（dtex）、MWpは経糸繊密度（本／2.54cm）、DWfは緯糸総繊度（dtex）、MWfは緯糸繊密度（本／2.54cm）である。〕

例えば、本発明のポリエステル繊維編織物を紳士婦人衣料用途、スポーツ衣料、又はユニフォーム衣料に用いるときに使用するポリエステル繊維糸条の、総繊度を33～330dtexに設定し、単繊維繊度を0.4～10.0dtexに設定し、ポリエステル繊維編織物のCFを1000～3500に設定することが好ましく、またインテリア用資材用途に用いるときは、総繊度22～1100dtex、単糸繊度0.4～22dtex、CF1000～4500とすることが好ましい。

本発明のポリエステル繊維編織物において、前記のポリエステル繊維が編織物の全質量に対して、50質量%以上であることが好ましく、より好ましくは、60質量%以上であり、特にさらに好ましくは100%である。本発明のポリエステル繊維編織物において、ポリエステル繊維以外に含まれてもよい繊維としては、通常、編織物の製造に適する繊維である限り、格別の制限はなく、例えば、木綿、麻などに代表される植物系繊維、羊毛、アンゴラ、カシミヤ、モヘア、らくだ、アルパカなどの獣毛繊維、絹、ダウン、フェザー等といった動物系繊維、レーヨン、アセテートなどの再生繊維及び半合成繊維、ナイロン、アラミド、ビニロン、ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリ乳酸、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタン、ポリフェニレンサルファイド、ポリイミド、アクリレート、エ

チレンビニルアルコール、ポリエーテルエステル共重合体などの合成繊維などの1種以上を使用することができる。

本発明のポリエステル編織物において、編織組織に制限はなく、織物としては平組織、綾組織、サテン組織など公知の織組織を使用することができる。また、

本発明のポリエステル繊維織物は、前記のポリエステル繊維を用いて常法の製織方法で製織することができる。また、アルカリ減量加工や常法の染色仕上げ加工が施されてもよい。さらには、常法の吸水加工、撥水加工、起毛加工、さらには、紫外線遮蔽あるいは制電剤、難燃剤、抗菌剤、消臭剤、防虫剤、蓄光剤、再帰反射剤、マイナスイオン発生剤等の機能を付与する各種加工を付加適用してもよい。

本発明のポリエステル繊維編物において、編地密度に特に限定はないが、良好な風合いを有する編物を得るためには経密度は40～80本/2.54cmであることが好ましく、より好ましくは50～70コース/2.54cmであり、緯密度は30～70本/2.54cmであることが好ましく、より好ましくは40～65コース/2.54cmである。

本発明のポリエステル繊維編物において、編組織には、特に限定はなく、経編み、丸編みなどの編み組織を使用することができ、例えばポンチローマ、ミラノリブ、タックリブ、裏鹿の子、シングルピケ、及びダブルピケ等の丸編組織、ハーフ、サテン、バックハーフ、クインズコード、シャークスキン等のシングル経編組織、並びに、ダブルラッセル、ダブルトリコット等の2重経編組織を用いることができる。

本発明のポリエステル繊維編物は、前記のポリエステル繊維を用いて常法の製編方法で製編することができる。また、アルカリ減量加工や常法の染色仕上げ加工が施されてもよい。さらには、常法の

吸水加工、撥水加工、起毛加工、さらには、紫外線遮蔽あるいは制電剤、抗菌剤、消臭剤、防虫剤、蓄光剤、再帰反射剤、マイナスイオン発生剤等の機能を付与する各種加工を付加適用してもよい。

### 実施例

本発明をさらに下記実施例により具体的に説明する。但しこれらは本発明の範囲を限定するものではない。

下記実施例 1～14及び比較例 1～8において、ポリエステルポリマーの固有粘度、色相、金属含有量、及び熔融紡糸工程において紡糸口金の周辺に付着する異物の量（異物層の高さ）については、下記の方法により測定した。

#### （１）固有粘度：

ポリエステルポリマーの固有粘度は、ポリエステルポリマー 0.6 g を 35℃ のオルソクロロフェノール 50ml に溶解し、この溶液について、オストワルド式粘度管を用いて 35℃ において測定した粘度の値から求めた。

#### （２）色調（カラー L\* 値及びカラー b\* 値）：

ポリマー試料を 290℃、真空下で 10 分間熔融し、この熔融体をアルミニウム板上において、厚さ  $3.0 \pm 1.0$  mm のプレート状に成形後ただちに氷水中で急冷し、得られたプレートを 160℃ において、1 時間乾燥結晶化处理し、得られたプレートを、色差計調整用の白色標準プレート上に置き、L\* a\* b\* 表色系（JIS Z 8729）に基づいて、供試プレート表面の L\* 値及び b\* 値を、ミノルタ社製ハンター型色差計 CR-200 を用いて測定した。L\* 値は明度を示し、その数値が大きいほど明度が高いことを示し、b\* 値はその値が大きいほど黄色味の度合いが大きいことを示す。

#### （３）金属含有量：

触媒系中のチタン原子濃度及びリン原子濃度は、触媒溶液の場合は、そのまま液体セルに充填し、ポリエステルポリマー中に触媒が含まれる場合は、供試ポリエステルポリマーのサンプルをアルミ板上で加熱溶融した後、これを圧縮プレス機に供して平面を有する成型体に形成し、それぞれのサンプルを蛍光X線測定装置（理学電機工業株式会社製3270型）に供して、金属含有量を定量分析した。

（４）ジエチレングリコール（DEG）量：

抱水ヒドラジンを用いて供試ポリエステルポリマーを分解し、この分解生成物をガスクロマトグラフィー（株式会社日立製作所製「263-70」）に供して、ジエチレングリコールの含有量（質量％）を測定した。

（５）紡糸口金に付着した異物層の高さ

ポリエステルポリマーからチップを成形し、これを290℃で溶融し、孔径0.15mmφ、孔数12個の紡糸口金から吐出し、紡糸速度：60m／分において2日間溶融紡糸し、口金の吐出口外縁に付着した異物層の高さを測定した。この付着異物層の高さが大きいほど吐出されたポリエステルメルトのフィラメント状流にベンディングが発生しやすく、このポリエステルの成形性は低くなる。すなわち、紡糸口金に付着する付着異物層の高さは、当該ポリエステルポリマーの成形性の指標である。

（６）繊維の強伸度：

JIS L-1013記載の方法に準拠し測定した。

実施例 1

テレフタル酸ジメチル100質量部とエチレングリコール70質量部との混合物に、テトラ－n－ブチルチタネート0.009質量部を混合し、この混合物を加圧加熱が可能なステンレス製反応容器中に仕込み、反応容器内を0.07MPaに加圧し、かつ測定140℃から240℃に昇

温して、前記混合物に、エステル交換反応をさせ、この反応混合物にトリエチルホスホノアセテート0.04部を添加して、エステル交換反応を終了させた。

その後、反応混合物を重合容器に移し、これを290℃まで昇温し、26.67Pa以下の高真空下において重縮合反応させた。固有粘度：0.60、ジエチレングリコール含有量：1.5質量%のポリエステルポリマー（艶消し剤は含有しない。）を製造した。

得られたポリエステルポリマーを常法に従いチップ化し、乾燥した。次にこの乾燥したチップを熔融紡糸工程に供して常法に従ってヤーンカウント：333dtex／36フィラメントの未延伸フィラメント糸条を作製し、これを延伸倍率4.0倍の延伸工程に供して、ヤーンカウント：83.25dtex／36フィラメントのマルチフィラメント延伸糸を得た。このマルチフィラメント糸条の品質を表1に示した。

前記マルチフィラメント延伸糸条を28ゲージ38インチの丸編機を使用し、経密度52本／2.54cm、緯密度60本／2.54cmのスムーズ組織の編物生機を作製した。製編工程における操業性は良好であり、工程を長期にわたり安定に保持することが可能であると判断された。この編物生機に、130℃の高圧染色機による染色加工を施した後、ウェット状態の編物に帯電防止剤をパディングし、165℃のヒートセッターにより、経密度48本／2.54cm、緯密度55本／2.54cmのスムーズ組織の編物生機を作製した。このポリエステル繊維編物の破裂強度は590kPAであり、洗濯寸法変化率は、経方向0.3%、緯方向0.5%であり、インナー衣料用途の使用にも十分耐え得るポリエステル編物に仕上がった。

#### 参考例 1

##### トリメリット酸チタンの合成方法：

無水トリメリット酸のエチレングリコール溶液（濃度：0.2質量

%) に、テトラブトキシチタンを無水トリメリット酸 1 モルに対して 1 / 2 モルの割合で添加し、この混合液を空气中、常圧下で、80℃に保持して60分間反応させ、その後、常温に冷却し、得られた反応液を、その10倍量のアセトンに混合して、生成した触媒を再結晶させた。析出物をろ紙による濾過によって分離捕集し、100℃で2時間乾燥させて、目的とするテトラブトキシチタン-無水トリメリット酸反応生成物、すなわち、トリメリット酸チタンを得た。

### 実施例 2

実施例 1 と同様にしてポリエステル繊維を製造した。但し、触媒用チタン化合物として、上記参考例 1 の方法により合成したトリメリット酸チタン 0.016 部を用いた。試験結果を表 1 に示す。

前記ポリエステル繊維を 28 ゲージ 38 インチの丸編機に供して、経密度 52 本 / 2.54 cm、緯密度 60 本 / 2.54 cm のスムーズ組織の編物生機を作製した。製編における操業性は良好であり、長期安定可能なレベルと判断された。

この編物生機を 130℃ の高圧染色機により染色加工を施した後、ウェット状態で帯電防止剤をパディングし、165℃ のヒートセッターにより、経密度 48 本 / 2.54 cm、緯密度 55 本 / 2.54 cm のスムーズ組織の編物生機を作製した。この編物の破裂強度は 590 kPA であり、洗濯寸法変化率は、経方向 : 0.3%、緯方向 : 0.5% であった。このポリエステル繊維編物は、インナー衣料用途の使用にも十分耐え得るものであった。

### 実施例 3 ~ 7

実施例 1 と同様にしてポリエステル繊維を製造した。但し、触媒用チタン化合物及びリン化合物として表 1 に記載の化合物を表 1 に示す添加量で用いた。試験結果を表 1 に示す。

前記ポリエステル繊維を 28 ゲージ 38 インチの丸編機に供し、経密

度52本／2.54cm、緯密度60本／2.54cmのスムーズ組織の編物生機を作製した。製編における操業性は良好であり、長期安定可能なレベルと判断された。

この編物生機を130℃の高圧染色機により染色加工を施した後、ウェット状態で帯電防止剤をパディングし、165℃のヒートセッターにより、経密度48本／2.54cm、緯密度55本／2.54cmのスムーズ組織の編物生機を作製した。得られたポリエステル繊維編物の破裂強度は590kPAであり、洗濯寸法変化率は、経方向：0.3%、緯方向：0.5%であって、インナー衣料用途の使用にも十分耐え得るものであった。

#### 比較例 1 ～ 3

比較例 1 ～ 3 の各々において、実施例と同様にしてポリエステル繊維を製造した。但し、触媒用チタン化合物及びリン化合物として表 1 に示す化合物を表 1 に示す添加量で用いた。試験結果を表 1 に示す。

前記ポリエステル繊維を用いて、実施例 1 と同様にして製編、染色加工を施したところ、製編時に糸切れが発生し、また染色加工時にすれ疵などが発生し、製品に欠点が多く外観及び品位において不満足なものであった。

#### 比較例 4

加圧反応が可能なステンレス製反応容器中に、テレフタル酸ジメチル100質量部とエチレングリコール70質量部との混合物に、酢酸カルシウム一水和物0.064質量部を仕込み、反応容器に0.07MPaの加圧を施し、140℃から240℃に昇温して、エステル交換反応させた後、反応液に56重量%濃度のリン酸水溶液0.044質量部を添加してエステル交換反応を終了させた。

その後、反応生成物を重縮合容器に移し、これに表 1 に示す量の



三酸化ニアンチモンを添加して290℃まで昇温し、26.67Pa以下の高真空において重縮合反応を行わせて、ポリエステルポリマーを得た。得られたポリエステルポリマーを実施例1と同様に繊維化し、かつポリエステル繊維編物を作製した。試験結果を表1に示す。

前記該ポリエステル繊維を実施例1と同様の製編及び染色加工に供したところ、製編時に糸切れが多発し、かつ染色加工時にすれ疵が発生し、製品に欠点が多く、外観及び品位において不満足なものであった。

表 1

	触媒成分										ポリエステルポリマー			製糸特性		
	チタン化合物		リン化合物		Sb化合物 (Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	M <sub>n</sub> /M <sub>w</sub> (mmol%)	固有 粘度	カラー		口金異 物高さ (μm)	伸度 (%)	強度 (cN/dtex)			
種類	含有量 (mmol%)	種類	含有量 (mmol%)					L* 値	b* 値							
実施例 1	TBT	5	TEPA	30	—	6	35	0.620	79.0	3.0	3.7	27	3			
実施例 2	TMT	5	TEPA	30	—	6	35	0.620	80.0	2.8	3.8	26	4			
実施例 3	TMT	5	PEE	30	—	6	35	0.620	78.0	3.0	3.8	28	4			
実施例 4	TMT	3	TEPA	15	—	5	18	0.600	80.0	2.3	3.6	27	2			
実施例 5	TMT	7	TEPA	50	—	7	57	0.600	80.0	3.3	3.7	25	4			
実施例 6	TMT	5	TMP	30	—	6	35	0.600	77.0	4.0	3.6	26	3			
実施例 7	酢酸チタン	5	TEPA	30	—	6	35	0.600	78.0	4.5	3.6	29	4			
比較例 1	TMT	5	TEPA	90	—	18	95	0.520	83.0	0.0	3.2	22	4			
比較例 2	TMT	9	TEPA	100	—	11.1	109	0.600	78.0	3.0	3.7	29	4			
比較例 3	TMT	2	TEPA	7	—	3.5	9	0.600	80.0	2.0	3.6	27	3			
比較例 4	—	—	—	—	31	—	—	0.620	78.0	3.0	3.9	28	50			

TBT : テトラ-n-ブトキシチタン

TMT : トリメリット酸チタン

TEPA : トリエチルホスホノアセテート

PEE : カルボエトキシメタン-ホスホン酸ジエチルエスデル

TMP : トリメチルホスフエイト

### 実施例 8

実施例 1 と同様にしてポリエステルポリマーを製造し、それを用いてポリエステルマルチフィラメント糸条を製造した。

上記マルチフィラメント糸条を無撚のまま経緯糸100%に使用し、経糸密度：97本／2.54cm、緯糸密度：83本／2.54cmの平織物を製織した。製織準備工程のワーパーにおける毛羽発生が少なく、織製工程においても毛羽による経糸切れ及び緯糸の解じょ性不良による織機停止が少なく、製織生産性に優れたものであった。

得られた平織物を、実施例 1 と同様にして染色工程、帯電防止剤処理及びヒートセットに供した。得られた染色・ヒートセットされた平織物は、経糸密度：109本／2.54cm、緯糸密度：94本／2.54cmの密度を有し、その引裂強度は、経方向：1.4N、緯方向：1.1Nであり、洗濯寸法変化率は、経方向1.3%、緯方向0.8%であった。

### 実施例 9

実施例 2 と同様にしてポリエステルポリマーを製造し、それを用いてポリエステルマルチフィラメント糸条を製造した。

次いで、上記マルチフィラメント糸条を、無撚のまま経緯100%に使用し、経糸密度：97本／2.54cm、緯糸密度：83本／2.54cmの平織物を製織した。製織準備工程のワーパーにおける毛羽発生が少なく、織製においても毛羽による経糸切れ及び緯糸の解じょ性不良による織機停止が少なく、生産性に優れたものであった。

### 実施例10～14

実施例10～14の各々において、実施例 3～7 のそれぞれと同様にして、ポリエステルポリマーを製造し、それを用いてポリエステルマルチフィラメント糸条を製造した。

上記マルチフィラメント糸条を、無撚のまま経緯100%に使用し、経糸密度：97本／2.54cm、緯糸密度：83本／2.54cmの平織物を製

織した。製織準備工程のワーパーにおける毛羽発生が少なく、織製においても、毛羽による経糸切れ及び緯糸の解じょ性不良による織機停止が少なく、生産性に優れたものであった。

#### 比較例 5 ～ 7

比較例 5 ～ 7 の各々において、比較例 1 ～ 3 のそれぞれと同様にしてポリエステルポリマーを製造し、それからポリエステルマルチフィラメント糸条を製造した。

上記ポリエステルマルチフィラメント糸条を用いて、実施例 8 と同様に平織物を製織し、これに染色加工を施した。製織準備工程のワーパーにおける毛羽発生が多く、織製においても毛羽による経糸切れ及び緯糸の解じょ性不良による織機停止が多く、生産性が不十分であった。

#### 比較例 8

比較例 4 と同様にしてポリエステルポリマーを製造し、それを用いてポリエステルマルチフィラメント糸条を製造した。

前記ポリエステルマルチフィラメント糸条から、実施例 8 と同様にして製織し得られた織物に、染色加工を施した。製織準備工程のワーパーにおける毛羽発生が多く、織製においても、毛羽による経糸切れ及び緯糸の解じょ性不良による織機停止が多く、生産性が不十分であった。

下記実施例 15 ～ 22 及び比較例 9 ～ 12 において、ポリエステルポリマーの特性及びポリエステル繊維の特性を下記試験方法により測定した。

#### (1) 固有粘度：

ポリエステルポリマーの固有粘度は、ポリエステルポリマー 0.6 g を 35℃ のオルソクロロフェノール 50ml に溶解し、この溶液について、オストワルド式粘度管を用いて 35℃ において測定した粘度の値

から求めた。

(2) 色調 (カラー L\* 値 / カラー b\* 値) :

粒状のポリマーサンプルを 160℃ × 90 分乾燥機中で熱処理し、結晶化させた後、カラーマシ社製 CM-7500 型カラーマシンで L\* a\* b\* 表色系 (JIS Z 8729) の L\* 値及び b\* 値を測定した。

(3) 金属含有濃度分析 :

反応析出触媒のチタン、リン原子濃度は、乾燥したサンプルを走査電子顕微鏡 (SEM、日立計測機器サービス S570 型) にセットし、それに連結したエネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー (XMA、堀場 EMAX-7000) にて定量分析を実施した。

ポリエステル中の触媒金属濃度は、粒状のサンプルをアルミ板上で加熱溶融した後、圧縮プレス機で平面を有する成形体を作成し、蛍光 X 線装置 (理学電機工業 3270E 型) にて、定量分析した。

(4) 繊維の強伸度 :

JIS L1013 記載の方法に準拠して測定した。

(5) 紡糸口金に付着した異物の量 :

ポリエステルポリマーからチップを成形し、これを 290℃ で溶融し、孔径 0.15mm φ、孔数 12 個の紡糸口金から吐出し、紡糸速度 : 60 0m / 分において 2 日間溶融紡糸し、口金の吐出口外縁に付着した異物層の高さを測定した。この付着異物層の高さが大きいほど吐出されたポリエステルのフィラメント状流にベンディングが発生しやすく、このポリエステルの成形性は低くなる。すなわち、紡糸口金に付着する付着異物層の高さは、当該ポリエステルポリマーの成形性の指標である。

実施例 15

チタン化合物の調製 :

内容物を混合攪拌できる手段を備え付けた 2 L の三口フラスコ中

に、エチレングリコール919 g と酢酸10 g とを入れて混合攪拌し、この混合物中に、チタンテトラブトキシド71 g を徐々に添加して、チタン化合物のエチレングリコール溶液（透明）を調製した。以後、この溶液を「TB溶液」と記す。このTB溶液中のチタン原子濃度は1.02質量%であった。

#### リン化合物の調製：

内容物を加熱し、混合攪拌できる手段を備え付けた2 Lの三口フラスコ中に、エチレングリコール650 g を入れて攪拌しながら100℃まで加熱した。上記温度に達した時点で、前記エチレングリコールにモノラウリルホスフェート34.5 g を添加し、加熱混合攪拌して溶解し、透明な溶液を調製した。以後、この溶液を「P 1 溶液」と記す。

#### 触媒の調製：

温度100℃に保持した上記のP 1 溶液（約690 g）中に、攪拌しながら、先に準備したTB溶液310 g を徐々に添加し、全量を添加し、この反応混合物を100℃の温度に保持しながら1時間攪拌し、前記チタン化合物と前記リン化合物との反応を完結させた。この時のTB溶液とP 1 溶液との配合量比を、チタン原子1モルに対し、リン原子が2.0モルの割合になるように調整した。この反応によって得られた生成物は、エチレングリコールに不溶であり、そのため、反応液は白濁状態であり、反応生成物は微細な析出物として存在していた。以後、この溶液を「TP 1 - 2.0触媒」と記す。

得られた反応析出物を分析する為、反応溶液から採取したサンプルを目開き5  $\mu$  のフィルターでろ過し、その析出反応物を固体として捕集した後、水洗、乾燥した。得られた析出反応物をXMA分析法により、元素分析を行った結果、チタン：12.0質量%、リン：16.4質量%であり、チタン原子1モルに対して、リン原子が2.1モルの

割合になっていた。さらに、この反応析出物の固体NMR分析を行ったところ、次の結果を得た。C-13 CP/MAS（周波数75.5Hz）測定法により、チタンテトラブトキシドのブトキシド由来のケミカルシフト14ppm、20ppm、及び36ppmにおけるピークの消失が認められ、また、P-31 DD/MAS（周波数121.5Hz）測定法により、モノラウリルホスフェートでは本来存在しない新たなケミカルシフトピーク-22ppmが確認された。これらの測定結果は、本実施例で得られた反応析出物は、チタン化合物とリン化合物とが反応して形成された新たな化合物であることを示すものであった。

さらに、予め225部のオリゴマー（エチレングリコールのテレフタレートジエステルのオリゴマー）が滞留している反応器内に、攪拌下、窒素雰囲気中で255℃、常圧下に維持された条件下に、179部の高純度テレフタル酸と95部のエチレングリコールとを混合して調製されたスラリーを、一定速度で供給し、その反応により発生する水及びエチレングリコールを系外に留去しながら、エステル化反応を4時間行わせて反応を完結させた。この時のエステル化率は、98%であり、生成されたオリゴマーの重合度は、約5～7であった。

上記エステル化反応で得られたオリゴマー225部を重縮合反応槽に移し、この反応槽中に重縮合触媒として、上記「TP1-2.0触媒」3.34部を投入した。引き続き反応系内の反応温度を255から280℃に段階的に上昇させ、また、反応圧力を大気圧から60Paに段階的に減圧し、反応により発生した水及びエチレングリコールを系外に除去しながら重縮合反応を行った。

重縮合反応の進行度を、反応器に整備された攪拌翼への負荷をモニターすることによって確認し、所望の重合度に達した時点で、反応工程を終了させた。その後、反応器中の反応物を反応器の吐出口から、連続的にストランド状に押し出し、冷却し、カッティングし

て、粒径が約 3 mm 程度の粒状ペレットを調製した。得られたポリエチレンテレフタレートの品質を表 2 に示す。

このポリエステルポリマーチップを乾燥し、これを熔融紡糸工程に供して、333dtex/36フィラメントの未延伸マルチフィラメント糸条を製造し、これを延伸倍率4.0倍で延伸して、83.25dtex/36フィラメントの延伸マルチフィラメント糸条を製造した。得られた延伸糸条の品質を表 2 に示す。

前記マルチフィラメント延伸糸を、28ゲージ38インチの丸編機に供して、経密度：52本/2.54cm、緯密度：60本/2.54cmのスムーズ組織の編物生機を作製した。製編工程における操業性は良好であり、長期安定可能なレベルと判断された。

前記編物生機を130℃の高圧染色機により染色加工を施した後、これがウェット状態にある間に帯電防止剤をパディングし、165℃のヒートセッターによりヒートセットを施して経密度：48本/2.54cm、緯密度：55本/2.54cmのスムーズ組織の染色、ヒートセットされた編物を製造した。このポリエステル繊維編物の破裂強度は、590kPAであり、洗濯寸法変化率は、経方向：0.3%、緯方向：0.5%であって、インナー衣料用途の使用にも十分耐え得るものであった。

#### 実施例16

実施例15と同様にして、ポリエステル繊維編物を製造した。但し、触媒用モノラウリルホスフェートの代りにモノブチルホスフェートとを用いた。その添加量及び触媒製造条件を下記のように変更した。

エチレングリコール537 g 中に、モノブチルホスフェート28.3 g を加熱溶解し、（以後、この溶液を「P 2 溶液」と記す。）その中に、TB溶液435 g を混合して反応生成物を調製した。この時のTB溶液とP 2 溶液との配合量比を、チタン原子1モルに対しリン原子2



モルの割合になるように調整した。

以後この反応生成物を「TP 2-2.0触媒」と記す。触媒調製反応の加熱温度は、70℃であり、反応時間は1時間であった。

TP 2-2.0触媒を分析する為、反応溶液から採取したサンプルを5  $\mu$  のフィルターでろ過し、その析出反応物を固体として捕集し、これを水洗し、乾燥した。得られた析出反応物の元素分析を実施例15と同様の方法により行った結果、チタン含有量は17.0質量%、リン含有量は21.2質量%で、チタン原子1モルに対して、リン原子1.9モルの割合であった。この触媒を用いて実施例15と同様にポリエステルマルチフィラメント糸条の製造を行った。試験結果を表2に示す。

前記ポリエステルマルチフィラメント糸条を28ゲージ38インチの丸編機に供して、経密度：52本/2.54cm、緯密度：60本/2.54cmのスムーズ組織の編物生機を製造した。製編工程における操業性は良好であり、長期安定可能なレベルと判断された。

前記編物生機に130℃の高圧染色機により染色加工を施した後、それがウェット状態にある間に帯電防止剤をパディングし、165℃のヒートセッターによりヒートセットを施して、経密度：48本/2.54cm、緯密度：55本/2.54cmのスムーズ組織の染色・ヒートセットされた編物を製造した。このポリエステル繊維編物の破裂強度は590kPAであり、洗濯寸法変化率は、経方向：0.3%、緯方向0.5%であって、インナー衣料用途の使用にも十分耐え得るものであった。

#### 実施例17

実施例15と同様にしてポリエステル繊維編物を製造した。但し、触媒の調製において、TP 1 溶液の調製量及びTB溶液の添加量を下記のように変更した。

エチレングリコール594 g 中にモノラウリルホスフェート31.3 g

を加熱溶解し（以後、この溶液を「P 3 溶液」と記す。）、この P 3 溶液中に TB 溶液 375 g を混合して反応させ、反応生成物を調製した。この時の TB 溶液と P 3 溶液との配合量比は、チタン原子 1 モルに対しリン原子が 1.5 モルの割合に調整された。以下、得られた反応生成物を「TP 3 - 1.5 触媒」と記す。本触媒を用いて実施例 15 と同様にポリエステルマルチフィラメント糸条の製造を行った。試験結果を表 2 に示す。

前記ポリエステルマルチフィラメント糸条を 28 ゲージ 38 インチの丸編機に供して、経密度：52 本／2.54 cm、緯密度：60 本／2.54 cm のスムーズ組織の編物生機を製造した。この製編工程における操業性は良好であり、長期安定可能なレベルと判断された。

前記編物生機に、130℃ の高圧染色機による染色加工を施した後、それがウェット状態にある間に帯電防止剤をパディングし、165℃ のヒートセッターによりヒートセットして、経密度：48 本／2.54 cm、緯密度：55 本／2.54 cm のスムーズ組織の染色・ヒートセットされた編物を製造した。得られたポリエステル繊維編物の破裂強度は 590 kPa であり、洗濯寸法変化率は、経方向：0.3%、緯方向 0.5% であり、インナー衣料用途の使用にも十分耐え得るものであった。

#### 実施例 18

実施例 16 と同様にしてポリエステル繊維編物を製造した。但し、TP 2 溶液の調製量及び TB 溶液の添加量を下記のように変更した。

エチレングリコール 627 g 中にモノブチルホスフェート 33.0 g を加熱溶解し（以後、この溶液を「P 4 溶液」と記す。）、この P 4 溶液中に TB 溶液 340 g を混合して反応させて反応生成物を調製した。この時の TB 溶液と P 4 溶液の配合量比は、チタン原子 1 モルに対し、リン原子が 3.0 モルの割合に調整された。以後、この反応生成物を「TP 4 - 3.0 触媒」と記す。この触媒を用いて実施例 15 と同様

にポリエステルマルチフィラメント糸条の製造を行った。試験結果を表2に示す。

前記ポリエステルマルチフィラメント糸条を28ゲージ38インチの丸編機に供し、経密度：52本／2.54cm、緯密度：60本／2.54cmのスムース組織の編物生機を製造した。製編工程における操業性は良好であり、長期安定可能なレベルと判断された。

前記編物生機に130℃の高圧染色機による染色加工を施した後、それがウェット状態にある間に、帯電防止剤をパディングし、165℃のヒートセッターによりヒートセットした。経密度：48本／2.54cm、緯密度：55本／2.54cmのスムース組織の染色・ヒートセットされた編物を製造した。このポリエステル繊維編物の破裂強度は590kPAであり、洗濯寸法変化率は、経方向：0.3%、緯方向0.5%であり、インナー衣料用途の使用にも十分耐え得るものであった。

#### 比較例9

実施例15と同様にしてポリエステルマルチフィラメント糸条を製造した。但し、重縮合触媒を、三酸化アンチモンの1.3質量%濃度エチレングリコール溶液に変更し、その投入量を4.83質量部とし、さらに安定剤としてトリメチルホスフェートの25質量%エチレングリコール溶液0.121質量部を投入した。試験結果を表2に示す。また、このポリエステルマルチフィラメント糸条を用いて、実施例15と同様に製編、染色加工を施したところ、製編時の糸切れ及び染色加工時のすれ疵等、欠点が多く、製品は外観及び品位において不満足なものであった。

#### 比較例10

実施例15と同様にしてポリエステルマルチフィラメント糸条を製造した。但し、重縮合触媒として、実施例15で調製したTB溶液のみを使用し、その投入量を1.03質量部とした。この時の重縮合反応時

間は、95分であった。試験結果を表2に示す。このポリエステルマルチフィラメント糸条を用いて、実施例15と同様に製編、染色加工を施したところ、製編時の糸切れ及び染色加工時のすれ疵等、欠点が多く、製品は外観及び品位において不満足なものであった。

#### 比較例11

実施例15と同様にしてポリエステルマルチフィラメント糸条を製造した。但し、重縮合触媒として、TB溶液とP1溶液とを反応させることなく、ポリエステルポリマー製造時の重縮合反応系内にTB溶液1.03質量部とP1溶液2.30質量部とをそれぞれ別々に投入した。試験結果を表2に示す。このポリエステルマルチフィラメント糸条を用いて、実施例15と同様に製編、染色加工を施したところ、製編時の糸切れ及び染色加工時のすれ疵等、欠点が多く、製品外観及び品位において不満足なものであった。

#### 比較例12

実施例16と同様にしてポリエステルマルチフィラメント糸条を製造した。但し、重縮合触媒として、TB溶液とP2溶液とを反応させることなく、ポリエステル製造時の重縮合反応系内にTB溶液1.03質量部とP2溶液2.3質量部とをそれぞれ別々に投入した。試験結果を表2に示す。前記ポリエステルマルチフィラメント糸条を用いて、実施例15と同様に製編、染色加工を施したところ、製編時の糸切れ及び染色加工時のすれ疵等の欠点が多く、製品が外観及び品位において不満足なものであった。

表 2

	触媒			ポリエステルポリマー		ポリエステル繊維		
	触媒種	触媒含有量 Ti(ppm)/P(ppm)	Ti原子基準1モ ルに対するP原 子モル量の比率	固有粘度	カラー L*値/b*値	引張強さ (cN/dtex)	伸度 (%)	口金付着異 物層の高さ ( $\mu\text{m}$ )
実施例15	TP1-2.0	52/64	2.0	0.64	81/2.0	3.8	25	4
実施例16	TP2-2.0	48/60	2.0	0.64	81/2.2	3.7	23	5
実施例17	TP3-1.5	32/28	1.5	0.64	81/3.0	3.7	22	4
実施例18	TP4-3.0	152/260	3.0	0.64	81/2.4	3.8	23	7
比較例 9	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250(Sb)	—	0.64	75/2.5	3.7	24	32
比較例10	TB溶液	52/0	—	0.64	81/8.0	3.8	24	9
比較例11	TB+P1溶液	52/56	—	0.64	81/7.6	3.6	25	9
比較例12	TB+P2溶液	52/56	—	0.64	81/7.9	3.5	26	8

### 実施例19

実施例15と同様にしてポリエステルポリマーを製造し、それからポリエステルマルチフィラメント糸条を製造した。

前記マルチフィラメント糸条を無撚のまま経緯100%に使用し、経糸密度：97本／2.54cm、緯糸密度：83本／2.54cmの平織物を製織した。製織準備工程のワーパーにおける毛羽発生が少なく、織製工程においても毛羽による経糸切れ及び緯糸の解じょ性不良による織機停止が少なく、生産性に優れたものであった。

前記織物を、実施例15と同様にして染色工程を施し、帯電防止処理を施し、ヒートセットした。得られた織物は、経糸密度：109本／2.54cm、緯糸密度：94本／2.54cmを有し、その引裂強度は、経方向：1.4N、緯方向：1.1N、洗濯寸法変化率は、経方向：1.3%、緯方向：0.8%であった。

### 実施例20

実施例16と同様にしてポリエステルポリマーを製造し、それからポリエステルマルチフィラメント糸条を製造した。

前記マルチフィラメント糸（A）を無撚のまま経緯100%に使用し、経糸密度：97本／2.54cm、緯糸密度：83本／2.54cmの平織物を製織した。製織準備工程のワーパーにおける毛羽発生が少なく、織製工程においても毛羽による経糸切れ及び緯糸の解じょ性不良による織機停止が少なく、生産性に優れたものであった。

### 実施例21

実施例17と同様にしてポリエステルポリマーを製造し、それからポリエステルマルチフィラメント糸条を製造した。

前記マルチフィラメント糸条を、無撚のまま経緯100%に使用し、経糸密度：97本／2.54cm、緯糸密度：83本／2.54cmの平織物に製織した。製織準備工程のワーパーにおける毛羽発生が少なく、織製

工程においても毛羽による経糸切れ及び緯糸の解じょ性不良による織機停止が少なく、生産性に優れたものであった。

#### 実施例22

実施例18と同様にしてポリエステルポリマーを製造し、それからポリエステルマルチフィラメント糸条を製造した。

前記マルチフィラメント糸条を無撚のまま経緯100%に使用し、経糸密度：97本／2.54cm、緯糸密度：83本／2.54cmの平織物に製織した。製織準備工程のワーパーにおける毛羽発生が少なく、織製工程においても毛羽による経糸切れ及び緯糸の解じょ性不良による織機停止が少なく、生産性に優れたものであった。

#### 比較例13

比較例9と同様にしてポリエステルポリマーを製造し、それからポリエステルマルチフィラメント糸条を製造した。

前記ポリエステル繊維を用いて、実施例19と同様に製織及び染色加工を施したところ、製織準備工程のワーパーでの毛羽発生が多く、織布においても毛羽による経糸切れや緯糸の解じょ性不良による織機停止が多く、生産性が不十分であった。

#### 比較例14

比較例10と同様にして、ポリエステルポリマーを製造し、それを用いて、ポリエステルマルチフィラメント糸条を製造した。

前記ポリエステルマルチフィラメント糸条を用いて、実施例19と同様に製織、染色加工を施した。製織準備工程のワーパーにおける毛羽発生が多く、織布においても毛羽による経糸切れ及び緯糸の解じょ性不良による織機停止が多く、生産性が不十分であった。

#### 比較例15

比較例11と同様にして、ポリエステルポリマーを製造し、それを用いて、ポリエステルマルチフィラメント糸条を製造した。

前記ポリエステルマルチフィラメント糸条を用いて、実施例19と同様に製織、染色加工を施した。製織準備工程のワーパーにおける毛羽発生が多く、織布においても毛羽による経糸切れ及び緯糸の解じょ性不良による織機停止が多く、生産性が不十分であった。

#### 比較例16

比較例12と同様にして、ポリエステルポリマーを製造し、それを用いて、ポリエステルマルチフィラメント糸条を製造した。

前記ポリエステルマルチフィラメント糸条を用いて、実施例19と同様に製織、染色加工を施した。製織準備工程のワーパーにおける毛羽発生が多く、織布においても毛羽による経糸切れ及び緯糸の解じょ性不良による織機停止が多く、生産性が不十分であった。



## 請 求 の 範 囲

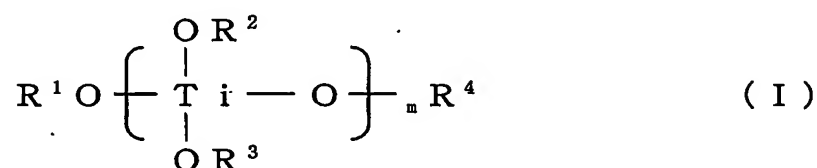
1. ポリエステルポリマーを主成分として含有するポリエステル繊維を含む糸条により構成された編織物であって、

前記ポリエステルポリマーが、芳香族ジカルボキシレートエステルを、触媒の存在下に、重縮合して得られたものであり、

前記触媒が、下記混合物(1)及び反応生成物(2)から選ばれた少なくとも1種を含むものであって、

前記触媒用混合物(1)が、下記成分(A)及び(B)：

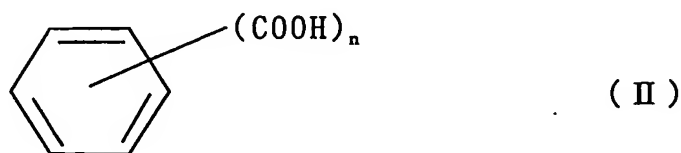
(A) (a) 下記一般式(I)：



〔上記式(I)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ互に独立に、1～20個の炭素原子を有するアルキル基及びフェニル基から選ばれた1種を表し、 $m$ は1～4の整数を表し、 $m$ が2、3又は4の整数を表すとき、2個、3個又は4個の $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ互に同一であってもよく、或は互に異なってもよい。〕

により表されるチタンアルコキシド、及び

(b) 前記一般式(I)のチタンアルコキシドと、下記一般式(II)：

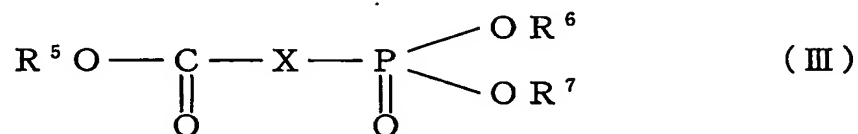


〔上記式(II)中、 $n$ は、2～4の整数を表す〕

により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、

からなる群から選ばれた少なくとも 1 種からなるチタン化合物成分 (A) と、

(B) 下記一般式 (III) :



[但し、上記式 (III) 中、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  及び  $\text{R}^7$  は、それぞれ他から独立に、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基を表し、X は、 $-\text{C}-\text{H}_2-$  基及び  $-\text{CH}(\text{Y})-$  基 (但し、Y はフェニル基を表す) から選ばれた 1 種を表す]

により表される少なくとも 1 種のリン化合物からなるリン化合物成分 (B) との混合物であって、

前記触媒用混合物 (1) は、前記チタン化合物成分 (A) に含まれるチタン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比 (%)  $M_{Ti}$  及びリン化合物成分 (B) に含まれるリン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比 (%)  $M_P$  が、下記関係式 (i) 及び (ii) :

$$1 \leq M_P / M_{Ti} \leq 15 \quad (\text{i})$$

$$10 \leq M_P + M_{Ti} \leq 100 \quad (\text{ii})$$

を満足する配合量で用いられ、

前記触媒用反応生成物 (2) は、下記成分 (C) 及び (D) :

(C) (c) 下記一般式 (IV) :



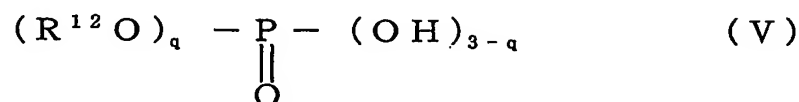
〔上記式 (IV) 中、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  は、それぞれ互に独立に、1～20個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 $p$  は1～3の整数を示し、 $p$  が2又は3であるとき、2個又は3個の  $R^9$  及び  $R^{10}$  は、それぞれ互に同一であってもよく、互に異なってもよい。〕

により表されるチタンアルコキシド、及び

(d) 前記一般式 (IV) のチタンアルコキシドと、前記一般式 (II) により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、

からなる群から選ばれた少なくとも1種からなるチタン化合物成分 (C) と、

(D) 下記一般式 (V) :



〔上記式 (V) において、 $R^{12}$  は1～20個の炭素原子を有するアルキル基又は6～20個の炭素原子を有するアリール基を表し、 $q$  は1又は2の整数を表す。〕

により表される少なくとも1種のリン化合物からなるリン化合物成分 (D) と、の反応生成物である

ことを特徴とするポリエステル繊維編織物。

2. 前記触媒用混合物 (1) の成分 (A) 及び前記触媒用反応生成物 (2) の成分 (C) の各々において、チタンアルコキシド (a

）及びチタンアルコキシド（c）の各々と、一般式（II）の芳香族多価カルボン酸またはその無水物との反応モル比が2：1～2：5の範囲内にある、請求の範囲第1項に記載のポリエステル繊維編織物。

3．前記触媒用反応生成物（2）において、成分（D）の成分（C）に対する反応量比が、成分（D）に含まれるリン原子のモル量の成分（C）に含まれるチタン原子のモル量の比（P／Ti）に換算して、1：1～3：1の範囲内にある、請求の範囲第1項に記載のポリエステル繊維編織物。

4．前記反応生成物（2）用一般式（V）のリン化合物が、モノアルキルホスフェートから選ばれる、請求の範囲第1項に記載のポリエステル繊維編織物。

5．前記ジアルキル芳香族ジカルボキシレートエステルは、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと、アルキレングリコールとのエステル交換反応により製造されたものである、請求の範囲第1項に記載のポリエステル繊維編織物。

6．前記芳香族ジカルボン酸が、テレフタル酸、1，2－ナフタレンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、及びジフェノキシエタンジカルボン酸から選ばれ、前記アルキレングリコールが、エチレングリコール、ブチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール及びドデカメチレングリコールから選ばれる、請求の範囲第1項に記載のポリエステル繊維編織物。

7．前記ポリエステルポリマーがL\* a\* b\*カラー表色系（JIS Z 8729）に基づく77～85のL\*値と、2～5のb\*値を有する、請求の範囲第1項に記載のポリエステル繊維編織物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16627

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> D01F6/62, D03D15/00, C08G63/87

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> D01F6/62, 6/84, 6/92, C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 54-45397 A (Teijin Ltd.), 10 April, 1979 (10.04.79), Full text (Family: none)	1-7
X	JP 54-43295 A (Teijin Ltd.), 05 April, 1979 (05.04.79), Full text (Family: none)	1-7
X Y	JP 2000-319370 A (Teijin Ltd.), 21 November, 2000 (21.11.00), Full text (Family: none).	1-7 1, 2, 5-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
30 March, 2004 (30.03.04)

Date of mailing of the international search report  
13 April, 2004 (13.04.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16627

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 1156070 A (SK Chemical Co., Ltd.), 21 November, 2001 (21.11.01), Full text & JP 2001-323054 A & US 2001/0056173 A	1, 5, 6, 7 1, 5-7
Y	US 4254018 A (Akzona Inc.), 03 March, 1981 (03.03.81), Full text & JP 53-106751 A	1, 2, 5-7
P, X	JP 2003-293222 A (Teijin Ltd.), 15 October, 2003 (15.10.03), Full text (Family: none)	1, 2, 5-7
P, X	JP 2003-160656 A (Teijin Ltd.), 03 June, 2003 (03.06.03), Full text (Family: none)	1-7
P, X	JP 2003-160655 A (Teijin Ltd.), 03 June, 2003 (03.06.03), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 2001-278971 A (Teijin Ltd.), 10 October, 2001 (10.10.01), Full text (Family: none)	1-7

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> D01F6/62, D03D15/00, C08G63/87

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> D01F6/62, 6/84, 6/92, C08G63/00-63/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 54-45397 A (帝人株式会社) 1979. 04. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-7
X	J P 54-43295 A (帝人株式会社) 1979. 04. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-7
X	J P 2000-319370 A (帝人株式会社) 2000. 11. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-7
Y		1, 2, 5-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 03. 2004

国際調査報告の発送日

13. 4 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

芦原 ゆりか

4 S

9161

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 1156070 A (SK Chemical Co., Ltd) 2001. 1	1, 5, 6, 7
Y	1. 21, 全文 & JP 2001-323054 A & US 2001/0056173 A	1, 5-7
Y	US 4254018 A (Akzona Incorporated) 1981. 0 3. 03, 全文 & JP 53-106751 A	1, 2, 5-7
P, X	JP 2003-293222 A (帝人株式会社) 2003. 1 0. 15, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 5-7
P, X	JP 2003-160656 A (帝人株式会社) 2003. 0 6. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-7
P, X	JP 2003-160655 A (帝人株式会社) 2003. 0 6. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2001-278971 A (帝人株式会社) 2001. 1 0. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-7